

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-185354

(43)Date of publication of application : 25.07.1995

(51)Int.Cl.

B01J 27/199

C07C 57/055

(21)Application number : 05-331573

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1993

(72)Inventor : UI TOSHIAKI  
OKUSAKO AKINORI  
NAGAI KOICHI

## (54) PRODUCTION OF CATALYST FOR PRODUCTION OF METHACRYLIC ACID

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve reaction activity, selectivity, catalyst strength and catalyst life by rapidly supplying a catalyst raw material soln. for production of this catalyst consisting of a partially neutralized salt of the heteropoly acid expressed by the prescribed formula mixing the soln. by high-speed stirring and subjecting the soln. to an aging treatment by heating under high-speed stirring.

CONSTITUTION: Production of this catalyst consisting of the neutralized salt of the heteropolyacid expressed by the formula is executed by preparing a molybdenum raw material soln. and a raw material soln. exclusive of this molybdenum raw material, rapidly supplying both solns. and subjecting the solns. to the aging treatment by heating in the presence of ammonia radicals, nitric acid radicals and sulfuric acid radicals under high-speed stirring. In the formula, P, Mo, V, As and O denote phosphorus, molybdenum, vanadium, arsenic and oxygen;

X denotes  $\geq 1$  kinds of the elements selected from a group consisting of rubidium, cesium and thallium; Y

denotes  $\geq 1$  kinds of the elements selected from copper, silver, bismuth, iron, cobalt, antimony, lanthanum and cerium. Suffixes (a) to (g) are atomic ratios; (a), (c), (e) are  $\leq 3$  not inclusive of 0 when b=12, (d), (f) are  $\leq 3$  inclusive of 0 and (g) is a number exclusive of 0.

Pa Mo b Vc As d Xe Yf Og

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3391532

[Date of registration]

24.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-185354

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| B 0 1 J 27/199            | Z    |         |     |        |
| C 0 7 C 57/055            | B    | 9356-4H |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-331573

(22) 出願日 平成5年(1993)12月27日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 宇井 利明

愛媛県新居浜市惣閑町5番1号 住友化学  
工業株式会社内

(72) 発明者 奥迫 顯仙

愛媛県新居浜市惣閑町5番1号 住友化学  
工業株式会社内

(72) 発明者 永井 功一

愛媛県新居浜市惣閑町5番1号 住友化学  
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 メタクリル酸製造用触媒の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高い反応活性、選択性、触媒強度と長い触媒寿命を合わせもつメタクリル酸製造用触媒を提供することを目的とする。

【構成】 Mo, Pを主成分とするヘテロポリ酸の部分中和塩からなるメタクリル酸製造用触媒を、該触媒成分を少なくとも二種の原料溶液とし、該原料溶液を混合し、混合液にアンモニウム根並びに硝酸根及び／又は硫酸根を存在させて触媒前駆体であるドーソン型ヘテロポリ酸塩の沈澱を析出させ、得られるスラリー溶液を加熱熟成処理し、濃縮乾燥し、次いで不活性ガス中で焼成して製造する方法において、触媒原料溶液を急速に供給し、高速で攪拌混合し、かつ加熱熟成処理を高速攪拌下に行うことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式  $\text{Pa Mo b V c A s d X e Y f O g}$

(式中、P、Mo、V、As、Oはそれぞれ燐、モリブデン、バナジウム、ヒ素及び酸素を表し、Xはルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を表し、Yは銅、銀、ヒスマス、鉄、コバルト、アンチモン、ランタン及びセリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を表し、また添字a、b、c、d、e、f及びgは各元素の原子比を表し、b=12としたとき、a、c及びeは0(ゼロ)を含まない3以下の値であり、d及びfは0を含む3以下の値であり、gは0以外のそれぞれの元素の酸化状態および原子比によって定まる数値である)で示されるヘテロポリ酸の部分中和塩からなるメタクリル酸製造用触媒を、該触媒成分を少なくとも二種の原料溶液とし、該原料溶液を混合し、混合液にアンモニウム根並びに硝酸根及び/又は硫酸根を存在させて触媒前駆体であるドーソン型ヘテロポリ酸塩の沈澱を析出させ、得られるスラリー溶液を加熱熟成処理し、濃縮乾燥し、次いで不活性ガス中で焼成して製造する方法において、触媒原料溶液を急速に供給し、高速で攪拌混合し、かつ加熱熟成処理を高速攪拌下に行うことを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

【請求項2】 少なくとも二種の触媒原料溶液を8分以内に供給混合する請求項1記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

【請求項3】 攪拌混合槽またはラインミキサーを用い、混合状態を表す指標である混合時間が25sec以内で触媒原料溶液を混合、攪拌する請求項1記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

【請求項4】 高速回転剪断攪拌機を用い、速度勾配が3000~12000sec<sup>-1</sup>で触媒原料溶液を混合、攪拌する請求項1記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

【請求項5】 高速回転剪断攪拌機がホモミキサー、ホモジナイザーまたはパイプラインホモミキサーである請求項4記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

【請求項6】 エLEMENT数3以上のスタティックミキサーを用いて触媒原料溶液を混合する請求項1記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

【請求項7】 析出した触媒前駆体であるドーソン型ヘテロポリ酸塩の2次粒子の平均粒径が20μ以下である請求項1記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

【請求項8】 スラリー溶液の加熱熟成処理を加圧攪拌混合槽を用い、混合状態を表す指標である混合時間が25sec以内で攪拌して行う請求項1記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

【請求項9】 スラリー溶液の加熱熟成処理を100~200℃で行う請求項1記載のメタクリル酸製造用触媒

の製造方法。

【請求項10】 加熱熟成処理終了時の固相へのV原子の取り込み量が、Mo原子12に対してV原子が少なくとも0.2である請求項1記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

【請求項11】 不活性ガス中での焼成を400~500℃で行う請求項1記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は気相接触酸化反応によるメタクリル酸の製造用触媒の改良に関する。詳しくはメタクロレイン、イソブタン、イソ酪酸、イソブチルアルデヒドなどを分子状酸素で気相接触酸化してメタクリル酸を製造するために用いられるヘテロポリ酸系触媒の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造するための触媒は数多く提案されており(例えば、特開昭50-101316号、特開昭50-142510号、特開昭59-4445号など)、すでにその一部は工業規模の生産に用いられている。また、イソ酪酸の酸化脱水素(特開昭57-72935号など)、イソブチルアルデヒドの酸化(特開昭57-144238号など)によるメタクリル酸の製造のための触媒もよく知られている。更にイソブチレン又は第三級ブタノールを酸化してメタクリル酸、メタクロレインを製造するための触媒(特開昭55-127328号)、イソブタンを直接酸化してメタクリル酸、メタクロレインを製造するための触媒(特開平2-42032号など)が提案されている。

【0003】 これらの反応に用いられる触媒としては、いずれもモリブデンおよび燐を主成分とするヘテロポリ酸及び/又はその塩の構造を有するものが有効であることが知られており、組成に関してはバナジウムによるモリブデンの一部置換、銅、アンチモン、ヒ素などの助触媒成分の添加等の改良が提案されている。

【0004】 調製法に関しても環状アミンの使用等、種々の改良がなされている。触媒原料の混合条件については加熱下で行うことが知られており、80℃程度以上(特開平4-7037号、特開平4-63139号など)で行うことが提案されている。更にラインミキサーを使用して混合した後、すぐに噴霧乾燥する調製法も知られている(特開平4-182450号)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの知られている触媒の問題点は、すでに実用化されているメタクロレインの酸化においても、反応収率(活性と選択性)と触媒寿命の両者を満足させる点で必ずしも十分でないことである。例えばアクリル酸からアクリル酸を製造する触媒に比べ、反応の選択性が低いばかりで

なく反応活性と寿命が十分でなく、したがって大量の触媒が必要となり設備費用と触媒コストの負担が大きいのが現状である。イソブタン、イソ酪酸などを原料とする方法も未だに工業化出来ていないのも触媒の性能が十分でないことが大きな理由の一つである。

【0006】本発明者らは、先に触媒前駆体としてドーソン型のヘテロポリ酸塩を成分とするスラリーを調製し、濃縮乾燥、焼成することによりケギン型ヘテロポリ酸の触媒とすることにより上記目的を改良する触媒が得られることを提案した(特開平4-63139号)。本発明の課題はこの触媒を更に改良して、より高い反応活性、選択性、触媒強度と長い触媒寿命を合わせもつ触媒を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を達成するためにヘテロポリ酸系触媒の改良について鋭意検討した結果、触媒前駆体であるドーソン型のヘテロポリ酸塩の調製工程を改良することで上記の課題を達成することを見だし、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は一般式  $\text{Pa Mo b V c A s d Xe Y f O g}$

(式中、P、Mo、V、As、Oはそれぞれ磷、モリブデン、バナジウム、ヒ素及び酸素を表し、Xはルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を表し、Yは銅、銀、ビスマス、鉄、コバルト、アンチモン、ランタン及びセリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を表し、また添字a、b、c、d、e、f及びgは各元素の原子比を表し、b=12としたとき、a、c及びeは0(ゼロ)を含まない3以下の値であり、d及びfは0を含む3以下の値であり、gは0以外のそれぞれの元素の酸化状態および原子比によって定まる数値である)で示されるヘテロポリ酸の部分中和塩からなるメタクリル酸製造用触媒を、該触媒成分を少なくとも二種の原料溶液に調製し、該原料溶液を混合し、混合液にアンモニウム根並びに硝酸根及び/又は硫酸根を存在させて触媒前駆体であるドーソン型ヘテロポリ酸塩の沈澱を析出させ、得られるスラリー溶液を加熱熟成処理し、濃縮乾燥し、次いで不活性ガス中で焼成して製造する方法において、触媒原料溶液を急速に供給し、高速で攪拌混合し、かつ加熱熟成処理を高速攪拌下に行うことを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法である。

【0009】本発明の触媒の基本的な構造は従来からよく知られているリンモリブデン酸のルビジウム、セシウム、タリウムによる部分中和塩であるが、さらには必須成分としてバナジウム、銅を含んでいる。他の成分としてヒ素はメタクリル酸選択性の向上に有効であり、この目的のために添加することが推奨される。これらの元素を含む触媒が有効であることはすでに知られている所であるが、本発明の特定の触媒調製条件と組み合わせるこ

とにより、その有効性はさらに向上する。上記の元素以外に、アンチモン、銀、銅、鉄、コバルト、ランタン、セリウム等の元素を任意成分として添加することが可能である。

【0010】本発明において、触媒原料溶液を混合して触媒前駆体であるドーソン型ヘテロポリ酸塩の沈澱を析出させ、得られるスラリー溶液を加熱熟成処理する際に、アンモニウム根並びに硝酸根及び/又は硫酸根を存在させることが必須である。これらは通常、触媒原料として、又は触媒原料溶液に添加することによって存在させる。

【0011】原料としては下記のものが使用可能である。モリブデンおよびアンモニウムの原料としてはモリブデン酸アンモニウムが適当であるが、酸化モリブデン、リンモリブデン酸等とアンモニアまたはアンモニウム塩との組合せで用いてもよい。バナジウムとしては五酸化バナジウム、メタバナジン酸アンモニウム、蔭酸バナジル、モリブドバナド磷酸等を用いることができる。

【0012】磷およびヒ素は磷酸、ヒ酸を用いるのが一般的であるが、磷酸アンモニウムなど他の必須元素の塩などの形で用いてもよい。硝酸根又は硫酸根の原料としてはルビジウム、セシウム、タリウムおよび任意成分のいずれかを硝酸塩又は硫酸塩にするか、あるいは硝酸、硝酸アンモニウム又は硫酸、硫酸アンモニウム等の硝酸根含有化合物を添加するかによって行われる。硝酸根又は硫酸根が原料のいずれかに存在すれば、他のルビジウム、セシウム、タリウムおよび任意成分は塩化物、炭酸塩、水酸化物、磷酸塩等を用いることもできる。

【0013】上記触媒原料は少なくとも二種の水溶液又は懸濁溶液とし、この溶液を混合して沈澱を析出させる。触媒原料溶液を調製する際に、触媒前駆体であるドーソン型ヘテロポリ酸塩が析出しなければ、触媒原料をどのように混合して原料溶液とするかは特に制限されるものではないが、通常、モリブデン原料溶液とモリブデン原料を除く原料溶液の二溶液が調製される。なお、バナジウムについてはモリブデン原料を除く原料溶液に加えて若しくは別溶液として同時に、又は他の原料溶液を混合して触媒前駆体であるドーソン型ヘテロポリ酸塩が析出した後に加えても良い。

【0014】これらの原料溶液の混合条件、すなわち混合温度、供給速度、混合時の攪拌条件が触媒性能に多大の影響を与える。

【0015】混合温度については室温〜80℃、好ましくは室温〜50℃の温度で混合するのが良い。混合については両者をできる限り早くする方が有利である。すなわち、その触媒組成比の割合で存在する少なくとも二種の触媒原料溶液を8分以内、好ましくは5分以内、さらに好ましくは2分以内に供給し、混合するのが良い。V成分についてはこの時間にこだわることなく添加することができる。

10

20

30

40

50

【0016】工業的な規模で触媒調製を行う場合、一方の触媒原料溶液に他方の触媒原料溶液を加える回分法で多量の液の供給、混合を一度に短時間で行うのは困難であるが、この場合は触媒原料溶液を分割して少量ずつ短時間で供給、混合し、後で合わせても良いし、二種の触媒原料溶液を所定流量で連続して併注して行っても良い。V原子以外の触媒原料溶液がその組成比の割合で均一に供給、混合されて沈澱を生成するのであれば問題なく実施できる。

【0017】攪拌についてもできる限り高速で行うのがよい。具体的には、一般的に用いられている所謂槽型の攪拌混合槽、ラインミキサー、スタティックミキサー、更にはホモミキサー、ホモジナイザー、パイプラインホモミキサー等で総称される高速回転剪断攪拌機等を用いて行われる。高速回転剪断攪拌機は、高速回転する特殊形状のタービン又はローターとその外周部に回転部から2mm以下のクリアランスを隔てて設けられたステーター又はスクリーンから構成されており、周速約1~40m/secで高速回転するタービン(ローター)とステーター(スクリーン)の間で生じる剪断力、圧力変動、ギャビテーション、衝突力等の機械的エネルギーによる攪拌である。高速回転剪断攪拌機としては、T、Kホモミキサー、T、Kパイプラインホモミキサー(特殊機化工業株式会社製)、クレアミックス(エム・テクニク株式会社製)ポリトロンホモジナイザー(KINEMATICA)、スーブラトン(月島機械株式会社製)等の機種が挙げられる。攪拌機、攪拌翼の形状等は特に限定されるものではなく、高速攪拌ができるものであれば特に限定されるものではない。

【0018】攪拌状態を表す指標として、通常、単位体積当たりの攪拌所要動力がある。しかし、攪拌所要動力は同じでも粘度変化、邪魔板の有無及び攪拌翼の形状が異なることによって混合状態が異なることがある。本発明において触媒前駆体のスラリーの熟成中に著しい粘土変化を起こすので、攪拌所要動力で攪拌状態を正確に表すことは困難であるが、攪拌混合槽において、触媒前駆体であるドーソン型ヘテロポリ酸塩の沈澱が析出直後の攪拌所要動力は約0.1Kw/m<sup>3</sup>以上、好ましくは約0.25Kw/m<sup>3</sup>以上、より好ましくは約0.5Kw/m<sup>3</sup>以上で行われる。

【0019】本発明においては攪拌状態を表す指標として、攪拌混合槽またはラインミキサーでは、完全混合が達成されるまでの時間である混合時間[sec](定義は化学工学便覧 第五版 896頁を参照)、およびホモミキサー等を用いた高速回転剪断攪拌の場合には速度勾配[sec<sup>-1</sup>](定義はフルイド・ミキシング・テクノロジー(Fluid Mixing Technology), 24頁(1983), McGraw-Hill Publication社刊行を参照)を用いる。

【0020】本発明では、攪拌混合槽またはラインミキサーを用いた場合には混合時間が約3~25sec、好

ましくは約5~10sec以内の攪拌を行う。混合時間は短い方が好ましいが約3sec以下を実現するのは困難であるし、必要以上のエネルギーを要するので実際上意味がない。高速回転剪断攪拌機を用いた場合には速度勾配が約3000~12000sec<sup>-1</sup>、好ましくは約5000~10000sec<sup>-1</sup>の攪拌を行う。約12000sec<sup>-1</sup>を越えて行うことは必要以上のエネルギーを要するので実際上意味がない。またスタティックミキサーを用いた場合も上記と同等の攪拌性能を有する装置とする必要があり、この場合は3エレメント数以上のスタティックミキサーを用いる必要がある。

【0021】このような攪拌によって、析出するドーソン型ヘテロポリ酸塩の2次粒子の平均粒径は約20μ以下のものが得られる。触媒原料溶液の供給速度が遅くても、混合時の攪拌速度が遅くても、析出するドーソン型ヘテロポリ酸塩の2次粒子径が大きくなるため、次に行われる加熱熟成処理に悪影響を及ぼし、触媒性能が低下する。なお、粒径の測定値は前処理等によって異なるが、本発明においては、溶媒として水を用い、マグネチックスターで300rpm以上で少なくとも5分以上攪拌し、スラリーを分散させたものをサンプルとし、これを遠心沈降式の粒度分布測定装置で測定した値である。

【0022】混合後、得られたスラリーは約100~200℃で1hr以上加熱熟成処理される。加熱熟成処理が約100℃以下の場合にはメタクリル酸への転化率が低い触媒になってしまう。また約200℃以上にしても効果が無いばかりか、加熱熟成処理設備が高価なものになってしまう。加熱熟成処理の役割は、2次粒子の粉碎とスラリー中の各触媒成分原子の析出、再溶出、つまり、析出粒子(固相)と液相間の組成配分を変化させ、該触媒が該反応に適切な固相、液相組成を持つスラリーにすることである。この加熱熟成処理によって2次粒子の平均粒径は約4μ以下になる。

【0023】混合析出によって2次粒子の平均粒径が20μ以上の粒子が析出した場合、加熱熟成によっても粒子の粉碎が起こりにくく、したがってスラリー中の固相と液相間の組成配分の変化が起こりにくい。スラリー中の固相と液相間の組成配分の変化は特にV原子において顕著である。本触媒の場合、V原子がいかに固相に取り込まれるかが触媒性能を左右する要因である。固相へのV原子の取り込み量はV仕込組成にも依存するが、Mo原子12に対して、少なくともV原子0.2以上が加熱熟成処理の終了時点では固相にとりこまれていることが好ましく、本発明の方法によってこれは達成される。

【0024】加熱熟成処理時間は約1hr以上で有ればとくに制限されないが、通常は約1~50時間である。これ以上の時間処理してもそれに見合う効果がない。加熱熟成処理は、通常のオートクレーブなどの加圧攪拌混合容器で攪拌しながら実施されるが、その際の攪拌条件

も触媒の性能に多大な影響を与える。熟成処理時も触媒原料溶液を混合して触媒前駆体であるドーソン型ヘテロポリ酸塩を析出させると同様の高速攪拌が必要である。加熱熟成処理では2次粒子の粉碎があるため、熟成が進行するにつれ、スラリーの粘度は向上してくる。したがって高速で攪拌しないと、熟成槽内の温度分布、粒度分布が不均一になり、再現性よく高活性触媒を得ることはできない。なお、触媒原料溶液の混合析出と加熱熟成処理は同一の反応器にて処理することは可能である。

【0025】加熱熟成処理が終わったスラリーは公知の方法、すなわち箱型乾燥機、ドラム乾燥機、噴霧乾燥機、バンド乾燥機、赤外乾燥機、気流乾燥機等で濃縮乾燥される。乾燥後の固体はドーソン型のヘテロポリ酸塩となっている。これを約150～350℃程度で加熱するとケギン型のヘテロポリ酸塩に転移するとともに、共存する硝酸アンモニウム等の中和生成物が除去される。この加熱の工程は公知の装置で実施されるが、硝酸アンモニウムの急激な分解による触媒活性および強度への悪影響を避けるため、約10mm以下に分割した形状のヘテロポリ酸塩を数時間かけて加熱することが望ましい。

【0026】この段階で得られたヘテロポリ酸はアンモニウム、X成分（ルビジウム等）との混合塩となっており、このままでは固体酸の性質がなく活性が低いので焼成して活性化させる。焼成は窒素などの不活性ガス雰囲気中約400～500℃、好ましくは約420～450℃の温度で焼成する。これによりほぼすべてのアンモニウム成分が脱離し、プロトン酸となり高活性を発現する。空气中で焼成した場合には、約400℃以上ではヘテロポリ酸の分解、焼結がおこって活性が低くなり、約400℃以下ではアンモニウム根が多く残留してしまうためやはり活性が低い。約400℃以下の温度の空气中で焼成を行った後、約400～500℃は不活性ガス雰囲気中で行っても良い。不活性ガス中で焼成した後、空气中で約400℃以下で焼成することは差し支えない。むしろ空气中で約400℃以下で焼成すると選択率が向上する。

【0027】本発明の触媒はメタクロレインの酸化をはじめ種々の原料の酸化によるメタクリル酸の製造に用いられるが、使用にあたっては触媒単独、またはαアルミナ、シリカ、シリコンカーバイド等の低表面積担体に担持または希釈混合した形で用いられ、円柱状、球状、リング状、クローバー状、歯車状、塊状等に成形して用いられる。反応形式は特に制限されるものではなく、固定床、流動床、移動床などが用いられるが、触媒形状は反応形式によって適宜選択される。

【0028】これらの形状に成形するための方法は公知の成形法、すなわち打錠成形、転動造粒、押出成形、流動造粒、噴霧造粒等の方法が用いられる。成形性の改良あるいは成形体の活性、強度向上のためにグラファイト、ステアリン酸、ガラス繊維等各種の添加物を成形時

に添加してもかまわない。

【0029】本発明で得られる触媒の物性は一般に、表面積が約1～20 m<sup>2</sup>/g、成形後の細容積が約0.1～0.4 cm<sup>3</sup>/g、細孔半径が約500～10000 Å、圧壊強度は1 kg以上である。

【0030】本発明の触媒を用いて、メタクロレインを気相で接触酸化してメタクリル酸を製造する場合、使用される原料としては必ずしも純粋のメタクロレインである必要はなく、イソブチレンやターシャリーブタノールを気相接触酸化した得られたメタクロレイン含有ガスでも、また液相法で得られたメタクロレインを気化したものでも良い。酸素源は純粋な酸素でも良いが、工業的には空気が使用される。その他の希釈ガスとしては、窒素、二酸化炭素、水蒸気等を用いることができる。

【0031】反応原料ガス中のメタクロレイン濃度は約1～10%、メタクロレインに対する酸素の比は約1～5程度が用いられる。原料ガスの空間速度は約500～5000 h<sup>-1</sup>の範囲、反応温度は約260～340℃程度が好ましい。反応圧力は常圧付近または若干の加圧下で行われるのが普通である。

【0032】また本発明の触媒を用いて、イソブタンを直接酸化してメタクリル酸、メタクロレインを製造する場合は、原料ガス中のイソブタン濃度は約15%以上の高濃度の方がよい。酸素源としては純酸素、酸素富化空気、空気等が用いられる。

【0033】イソブタンに対する酸素の比は約0.2～2程度が適当である。反応ガス中には水蒸気を約3～30%の範囲で含有することが望ましい。原料ガス中に窒素、二酸化炭素、一酸化炭素等の希釈ガスが含まれていてもよい。この反応では転化率はさほど高くできないので、未反応イソブタンおよび場合により酸素は回収して再循環される。副生メタクロレインは再循環するか別の反応器に導きメタクリル酸に酸化する。空間速度は約300～3000 h<sup>-1</sup>、反応温度は約270～340℃程度が好ましい。反応圧力は常圧または加圧下で行われる。

【0034】本発明の触媒は、イソ酪酸の酸化脱水素、イソブチルアルデヒドの酸化によるメタクリル酸製造にも用いることが出来る。またイソブチレンから一段でメタクリル酸を製造する際にも用いることが可能である。これらの反応ではメタクロレインの酸化と同様な反応条件が採用できる。

【0035】

【発明の効果】本発明の方法で得られる触媒はメタクリル酸の製造において、従来の触媒よりも高い反応活性、選択性、良好な強度と長い触媒寿命を有している。とくに反応活性、選択性が高いため、その工業的な意義は極めて大きい。

【0036】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明をさらに具体



的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。転化率、および選択率の定義は下記のとおりである。

転化率 =  $\{ (\text{反応メタクロレイン モル数}) \div (\text{供給メタクロレイン モル数}) \} \times 100$

選択率 =  $\{ (\text{生成メタクリル酸 モル数}) \div (\text{反応メタクロレイン モル数}) \} \times 100$

攪拌所用動力(永田の式で計算)は攪拌混合初期の低粘度(20cp)での値を示す。

#### 【0037】実施例1

イオン交換水4800gに85%磷酸450g、磷酸銅 $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 130g、硝酸セシウム819g、60%硫酸水溶液284gを加え、40℃に保持して攪拌溶解し、均一な水溶液(A液と称する)とした。2段パドル翼をつけた攪拌機を有するステンレス製20Lジャケット付き攪拌混合槽(直径260mmφ、丸底)にイオン交換水6990gを仕込み 温度を40℃に保持した。そこにモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{22} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 6356gを添加し、攪拌溶解し水溶液(B液と称する)とした。

【0038】2段パドル翼の攪拌速度を150rpm(混合時間15.7sec、攪拌所用動力0.12Kw/m<sup>3</sup>)で攪拌下、A液を2分間で全量注入して沈澱を析出させてスラリーとした後、五酸化バナジウム137gを添加した。なお、沈澱析出時の粒子の粒径分布を遠心沈降式の粒径分布測定装置にて測定したところ、2次粒子の平均粒径は15μであった。

【0039】攪拌速度を200rpm(混合時間11.8sec、攪拌所用動力0.28Kw/m<sup>3</sup>)で攪拌下に、ジャケットにスチームを流して125℃に加熱し、熟成処理を42時間行ったところ、粘度4740cp、2次粒子の平均粒径が2.6μのスラリーになった。スラリー固相へのV原子の取り込み量は、Mo原子12に対して0.22原子であった。得られたスラリーをバットに移し120℃で乾燥機中で水分を蒸発させた。この段階の乾固物は、X線回折の結果、いわゆるドーソン型のヘテロポリ酸構造であった。

【0040】乳鉢で粉碎した乾固物100部に対し、水30部およびガラス繊維4部を加えて混練後、金型を用い押出成形し、直径5mm、長さ約7mmの成形触媒原料を得、これを120℃で乾燥後、窒素雰囲気中で435℃で焼成した。この段階の触媒はX線回折および赤外吸収分析の結果、ケギン型のヘテロポリ酸構造であった。これを更に空气中で390℃で焼成し、触媒を得た。なお、この触媒の組成は、成形のために加えたガラス繊維成分及び酸素原子を除き、 $\text{P}_{11}, \text{Mo}_{12}, \text{V}_{0.22}, \text{As}_{0.4}, \text{Cu}_{0.3}, \text{Cs}_{1.4}$ である。

【0041】この触媒9mlを内径15mmのガラス製反応管に充填し、メタクロレイン4モル%、酸素12モル%、水蒸気16モル%、残りが窒素からなる組成の原料

ガスを空間速度(STP基準)5.70h<sup>-1</sup>で反応管を通し、反応温度290℃で活性試験を行った。その結果メタクロレイン転化率90.5%、メタクリル酸選択率83.7%、メタクリル酸収率75.8%であった。

#### 【0042】比較例1

実施例1において、B液を別の攪拌混合槽(混合時間44.4sec、攪拌所用動力0.03Kw/m<sup>3</sup>)を用い、A液を30分間かけて滴下し、平均粒径25μの2次粒子を有するスラリーを得た。これ以外は実施例1と同様に触媒を調製し、活性試験を行った。ただし、このスラリーは実施例1と同様の加熱熟成処理を行っても、全く粘度は向上しなかった。また、スラリー固相へのV原子の取り込み量は、Mo原子12に対して0.17と少なかった。活性試験の結果、メタクロレイン転化率93.8%、メタクリル酸選択率79.1%、メタクリル酸収率73.7%であった。

#### 【0043】比較例2

実施例1において、B液の入っている20Lジャケット付き攪拌混合槽の2段パドル翼の攪拌速度を75rpm(混合時間31.3sec、攪拌所用動力0.02Kw/m<sup>3</sup>)に設定し、攪拌下、A液を2分間で全量注入し、平均粒径40μの2次粒子を有するスラリーを得た。これ以外は実施例1と同様に触媒を調製し、活性試験を行った。熟成終了時のスラリー固相へのV原子の取り込み量は、Mo原子12に対して0.19であった。活性試験の結果、メタクロレイン転化率89.9%、メタクリル酸選択率82.4%、メタクリル酸収率74.1%であった。

#### 【0044】実施例2

実施例1において、B液の入っている20Lジャケット付き攪拌混合槽の2段パドル翼の攪拌速度を250rpm(混合時間9.4sec、攪拌所用動力0.55Kw/m<sup>3</sup>)に設定し、攪拌下、A液を2分で全量注入し、平均粒径7μの2次粒子を有するスラリーを得た。これ以外は実施例1と全く同様に触媒を調製し、活性試験を行った。熟成終了時のスラリー固相へのV原子の取り込み量はMo原子12に対して0.28であり、2次粒子の平均粒径は3.3μであった。活性試験の結果、メタクロレイン転化率91.8%、メタクリル酸選択率83.9%、メタクリル酸収率77.0%であった。

#### 【0045】実施例3

イオン交換水4800gに85%磷酸450g、磷酸銅 $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 130g、硝酸セシウム819g、60%硫酸水溶液284gを加え、40℃に保持して溶解攪拌し、均一な水溶液(A液と称する)とした。40℃に保持したイオン交換水6990gにモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{22} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 6356gを添加し、攪拌溶解し水溶液(B液と称する)とした。A液とB液をそれぞれ10分割し、40℃に保温して保存しておいた。



【0046】アンカー翼をつけたガラス製2Lジャケット付きセバブルフラスコのジャケットに50℃の温水を循環させ、さらに200rpmで攪拌した。そこにA液とB液を10分割したものを2分間で並注し（混合時間12sec、攪拌所用動力0.26Kw/m<sup>3</sup>）沈澱を析出させスラリーとし、さらに2分間攪拌を継続した後、2段バドル翼をつけた攪拌機を有するステンレス製20Lジャケット付き攪拌混合槽に移送する操作を10回繰り返した。その後、五酸化バナジウム137gを添加し、実施例1と同様の加熱熟成処理、乾燥、成形、焼成して触媒を調製し、活性試験を行った。熟成終了時のスラリー固相へのV原子の取り込み量は、Mo原子12に対して0.22であった。活性試験の結果、メタクロレイン転化率94.0%、メタクリル酸選択率80.7%、メタクリル酸収率75.9%であった。

#### 【0047】実施例4

実施例3と同様の操作でA液とB液を調製した後、5000rpmで回転しているホモミキサー（特殊機化工業（株）製 モデル-M）に、フィードポンプを用いてA液は185ml/min、B液は304ml/minで並注し、沈澱を析出させスラリーを生成した。この高速回転剪断攪拌の速度勾配は7850sec<sup>-1</sup>であった。スラリーはホモミキサー内で20秒滞留した後、2段バドル翼をつけた攪拌機を有するステンレス製20Lジャケット付き攪拌混合槽に移送した。上記の操作を30分で終了した後、五酸化バナジウム137gを添加し、実施例1と同様の加熱熟成処理、乾燥、成形、焼成して触媒を調製し、活性試験を行った。熟成終了時のスラリー固相へのV原子の取り込み量は、Mo原子12に対して0.21であった。活性試験の結果、メタクロレイン転化率91.2%、メタクリル酸選択率84.9%、メタクリル

酸収率77.4%であった。

#### 【0048】比較例3

実施例4と同様の操作で沈澱を析出し、スラリーを調製し、五酸化バナジウムを添加して加熱熟成を行ったが、加熱熟成時の攪拌速度を200rpm（混合時間11.8sec、攪拌所用動力0.28Kw/m<sup>3</sup>）から75rpm（混合時間31.3sec、攪拌所用動力0.02Kw/m<sup>3</sup>）に低下させて加熱熟成処理を開始した。熟成開始後よりスラリー粘度が向上し、5時間後には1100cpに達したが、槽内の温度（125℃）が低下し始め、熟成開始後21時間では粘度2800cp、槽内の温度が108℃まで低下した。そこでスラリーを取り出し、実施例1と同様の乾燥、成形、焼成して触媒を調製し、活性試験を行った。熟成終了時のスラリー固相へのV原子の取り込み量は、Mo原子12に対して0.19であった。活性試験の結果、メタクロレイン転化率91.0%、メタクリル酸選択率81.2%、メタクリル酸収率73.9%であった。

#### 【0049】実施例5

翼長比（槽径に対する羽根径の比）0.5の2段バドル翼をつけた攪拌機（4枚の邪魔板付き）を有するステンレス製100リットルのジャケット付き攪拌混合槽を用い、実施例1の5倍スケールで実施例1と同様に操作して触媒を調製した。その際、沈澱析出及び加熱熟成時の攪拌速度は130rpm（混合時間21.1sec、攪拌所要動力0.27Kw/m<sup>3</sup>）であり、熟成終了時の2次粒子の平均粒径は3.0であり、スラリー固相へのV原子の取り込み量は、Mo原子12に対して0.24であった。実施例1と同様の活性試験の結果、メタクロレイン転化率92.6%、メタクリル酸選択率83.9%、メタクリル酸収率77.7%であった。